

~~XP-002202080~~

AN - 2000-658281 [64]

AP - JP19990000622 19990105

CPY - NIPQ

DC - A26 A89 G02 L03 P81

FS - CPI;GMPi

IC - C08J7/04 ; C08L83/04 ; C09D5/00 ; C09D183/04 ; G02B1/11 ; G02B5/22

MC - A06-A00E4 A12-L02A G02-A01A G02-A05 L03-G02

PA - (NIPQ) DAINIPPON PRINTING CO LTD

PN - JP2000198964 A 20000718 DW200064 C09D183/04 009pp

PR - JP19990000622 19990105

XA - C2000-199330

XIC - C08J-007/04 ; C08L-083/04 ; C09D-005/00 ; C09D-183/04 ; G02B-001/11 ;  
G02B-005/22

XP - N2000-488076

AB - JP2000198964 NOVELTY - The optical functional film is formed by coating an alkoxy silane hydrolysis solution which performs hydrolysis of silicon alkoxide (I) on a base material directly or through an intermediate layer. The formed coating layer is hardened by activity energy beam such as UV rays and an organo-polysiloxane layer is formed.

- DETAILED DESCRIPTION - The optical functional film is formed by coating an alkoxy silane hydrolysis solution which performs hydrolysis of silicon alkoxide (I) represented by  $RmSi(OR')n$

- R = reactive groups such as 1-10C alkyl, vinyl, (meth)acryloyl, epoxy, amide, sulfonyl, hydroxyl or carboxy groups;

- R' = 1-10C alkyl group;

-  $m+n = 4$

- The coating is formed on a base material directly or through a specified layer. The formed coating layer is hardened by activity energy beam such as UV rays and an organo-polysiloxane layer is formed. An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacture of optical functional film.

- USE - For optical lenses, window glasses, polarizing plate used for display devices, sun glasses, spectacle lens, finder lens in cameras, motor vehicles and electric trains.

- ADVANTAGE - The film has high UV blockage effect, heat reflective and reflection prevention effect. The irradiation process is performed quickly and at low temperature. Mass production is performed easily and the installation as well as manufacturing cost are reduced. The organo polysiloxane layer has high optical functional property.

- (Dwg.0/0)

IW - OPTICAL FUNCTION FILM OPTICAL LENS PLATE ORGANO POLYSILOXANE LAYER  
FORMING BASE MATERIAL APPLY ALKOXY SILANE HYDROLYSIS SOLUTION HARDEN  
ACTIVE ENERGY BEAM

IKW - OPTICAL FUNCTION FILM OPTICAL LENS PLATE ORGANO POLYSILOXANE LAYER  
FORMING BASE MATERIAL APPLY ALKOXY SILANE HYDROLYSIS SOLUTION HARDEN  
ACTIVE ENERGY BEAM

NC - 001

OPD - 1999-01-05

ORD - 2000-07-18

----- (NIPQ) DAINIPPON PRINTING CO LTD

First Hit

Generate Collection

Print

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jul 18, 2000

PUB-NO: JP02000198964A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000198964 A

TITLE: OPTICALLY FUNCTIONAL FILM AND PREPARATION THEREOF

PUBN-DATE: July 18, 2000

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TAKAHASHI, NOBUKO

OTA, YURIE

YOSHIHARA, TOSHIO

KUNIMINE, NOBORU

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DAINIPPON PRINTING CO. LTD

APPL-NO: JP11000622

APPL-DATE: January 5, 1999

INT-CL (IPC): C09 D 183/04; C08 J 7/04; C09 D 5/00; G02 B 1/11; G02 B 5/22

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a preparation method for an optically functional film which uses a coating process with no heating steps, yields a gel thin film having a low refractive index of 1.38 to 1.46 and has advantages of large-scale production and low equipment cost, and an optically functional film obtained through this preparation method.

SOLUTION: An optically functional film comprises a gel layer supported directly on a substrate or via other layers. The optically functional film is prepared by producing an applied layer from an alkoxy silane hydrolysate solution, prepared by hydrolyzing a silicon alkoxide of the formula:  $R_mSi(OR')_n$  (wherein R is an 1-10C alkyl group or a reactive group such as a vinyl group, a (meth)acryloyl group, an epoxy group, an amide group, a sulfonyl group, a hydroxyl group, a carboxyl group or the like; R' is an 1-10C alkyl group; and m+n is an integer of 4), through an application method (solution method), and subsequently curing the applied layer by an active energy ray (e.g. ultraviolet ray) to yield an organopolysiloxane layer.

COPYRIGHT: (C)2000, JPO

First Hit

End of Result Set

☐ **Generate Collection** **Print**

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jul 18, 2000

DERWENT-ACC-NO: 2000-658281

DERWENT-WEEK: 200155

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical functional film, for optical lenses, polarizing plates, has organo polysiloxane layer formed on base material by applying alkoxy silane hydrolysis solution which is hardened by activity energy beam

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

DAINIPPON PRINTING CO LTD

NIPQ

PRIORITY-DATA: 1999JP-0000622 (January 5, 1999)

**Search Selected****Search ALL****Clear**

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐

JP 2000198964 A

July 18, 2000

009

C09D183/04

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP2000198964A

January 5, 1999

1999JP-0000622

INT-CL (IPC): C08 J 7/04; C08 L 83:04; C09 D 5/00; C09 D 183/04; G02 B 1/11; G02 B 5/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000198964A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The optical functional film is formed by coating an alkoxy silane hydrolysis solution which performs hydrolysis of silicon alkoxide (I) on a base material directly or through an intermediate layer. The formed coating layer is hardened by activity energy beam such as UV rays and an organo-polysiloxane layer is formed.

DETAILED DESCRIPTION - The optical functional film is formed by coating an alkoxy silane hydrolysis solution which performs hydrolysis of silicon alkoxide (I) represented by  $\text{RmSi}(\text{OR}')_n$

R = reactive groups such as 1-10C alkyl, vinyl, (meth)acryloyl, epoxy, amide, sulfonyl, hydroxyl or carboxy groups;

R' = 1-10C alkyl group;

m+n = 4

The coating is formed on a base material directly or through a specified layer. The formed coating layer is hardened by activity energy beam such as UV rays and an organo-polysiloxane layer is formed. An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacture of optical functional film.

USE - For optical lenses, window glasses, polarizing plate used for display devices, sun glasses, spectacle lens, finder lens in cameras, motor vehicles and electric trains.

ADVANTAGE - The film has high UV blockage effect, heat reflective and reflection prevention effect. The irradiation process is performed quickly and at low temperature. Mass production is performed easily and the installation as well as manufacturing cost are reduced. The organo polysiloxane layer has high optical functional property.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: OPTICAL FUNCTION FILM OPTICAL LENS PLATE ORGANO POLYSILOXANE LAYER FORMING BASE MATERIAL APPLY ALKOXY SILANE HYDROLYSIS SOLUTION HARDEN ACTIVE ENERGY BEAM

DERWENT-CLASS: A26 A89 G02 L03 P81

CPI-CODES: A06-A00E4; A12-L02A; G02-A01A; G02-A05; L03-G02;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; D01 D26 D12 D10 D23 D22 D31 D42 F93 F70 F61 F26\*R F35\*R D60 G2277\*R G2266 Si 4A ; P1445\*R F81 Si 4A ; M9999 M2073 ; L9999 L2073 ; L9999 L2391 ; K9869 K9847 K9790 Polymer Index [1.2] 018 ; B9999 B5243\*R B4740 ; Q9999 Q7114\*R ; Q9999 Q8286\*R Q8264 ; Q9999 Q7658 ; Q9999 Q7512 ; Q9999 Q8300 Q8286 Q8264 ; Q9999 Q8651 Q8606 ; Q9999 Q7330\*R ; Q9999 Q9234 Q9212 ; Q9999 Q9289 Q9212 ; B9999 B4251 B4240 ; K9869 K9847 K9790 ; K9574 K9483 ; K9676\*R ; ND01 Polymer Index [2.1] 018 ; R17002 R01853 G3645 G3634 G3623 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D63 D76 D92 F24 F34 F41 F91 H0293 P0599 ; S9999 S1285\*R Polymer Index [2.2] 018 ; P1707 P1694 D01 ; S9999 S1285\*R Polymer Index [2.3] 018 ; Q9999 Q8286\*R Q8264 ; Q9999 Q7658 ; Q9999 Q7512 ; Q9999 Q8300 Q8286 Q8264 ; Q9999 Q8651 Q8606 ; Q9999 Q7330\*R ; Q9999 Q9234 Q9212 ; Q9999 Q9289 Q9212 ; B9999 B4251 B4240 ; K9869 K9847 K9790 ; K9574 K9483 ; K9676\*R ; ND01 ; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276 ; N9999 N7147 N7034 N7023

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-199330

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-488076

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-198964

(P2000-198964A)

(43)公開日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	2 H 0 4 8
C 0 8 J 7/04	C F H	C 0 8 J 7/04	C F H Z 2 K 0 0 9
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	C 4 F 0 0 6
G 0 2 B 1/11		G 0 2 B 5/22	4 J 0 3 8
5/22		G 0 2 B 1/10	A
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-622

(22)出願日 平成11年1月5日(1999.1.5)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 高橋 伸子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 太田 友里恵

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 100099139

弁理士 光来出 良彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学機能性膜及びその製造方法

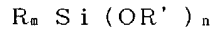
(57)【要約】

【課題】 塗布法を採用し、加熱工程を必要としないで屈折率1.38～1.46の所謂低屈折率のゲル薄膜を形成することができ、大量生産や設備コスト面で有利な光学機能性膜の製造方法、及びその製造方法により得られた光学機能性膜を提供する。

【解決手段】 基材上に直接又は他の層を介して支持されているゲル層からなる光学機能性膜である。該光学機能性膜は、 $R_m Si(OR')_n$  (Rは炭素数1～10のアルキル基、又はビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、アミド基、スルホニル基、水酸基、カルボキシ基等の反応性基、R'は炭素数1～10のアルキル基を表し、m+nは4の整数である)で表される珪素アルコキシドを加水分解して調製してなるアルコキシシラン加水分解溶液が塗布法(溶液法)により塗布層とされ、次いで、該塗布層が活性エネルギー線(例えば、紫外線)により硬化されてオルガノポリシロキサン層となったものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に直接又は他の層を介して支持されている光学機能性膜であって、



(Rは炭素数1～10のアルキル基、又はビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、アミド基、スルホニル基、水酸基、カルボキシル基等の反応性基、R'は炭素数1～10のアルキル基を表し、m+nは4の整数である)で表される珪素アルコキシドを加水分解して調製してなるアルコキシシラン加水分解溶液が塗布法により塗布層とされ、次いで該塗布層が活性エネルギー線により硬化されてオルガノポリシロキサン層となったものであることを特徴とする光学機能性膜。

【請求項2】 前記光学機能性膜が、基材上に直接又は他の層を介して形成された高屈折率層上に形成されたものであり、該高屈折率層の屈折率はオルガノポリシロキサン層の屈折率よりも高いものであることを特徴とする請求項1記載の光学機能性膜。

【請求項3】 前記高屈折率層の屈折率が1.60以上であることを特徴とする請求項1記載の光学機能性膜。

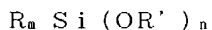
【請求項4】 前記オルガノポリシロキサン層の膜厚が0.03～3μmの範囲であることを特徴とする請求項1記載の光学機能性膜。

【請求項5】 前記他の層又は高屈折率層中に、紫外線吸収能に優れた金属酸化物が含まれていることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の光学機能性膜。

【請求項6】 前記高屈折率層が、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化スズ、ITO、酸化亜鉛及び酸化セリウムから選ばれた1種以上の金属酸化物を溶液法又は気相法で成膜したものであることを特徴とする請求項1記載の光学機能性膜。

【請求項7】 前記オルガノポリシロキサン層の屈折率が、1.38～1.46の範囲であることを特徴とする請求項1記載の光学機能性膜。

【請求項8】 透明樹脂基材上に直接又は他の層を介して後記するオルガノポリシロキサン層よりも高い屈折率を持つ高屈折率層を形成し、次いで、



(Rは炭素数1～10のアルキル基、又はビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、アミド基、スルホニル基、水酸基、カルボキシル基等の反応性基、R'は炭素数1～10のアルキル基を表し、m+nは4の整数である)で表される珪素アルコキシドを加水分解して調製したアルコキシシラン加水分解溶液を、該高屈折率層の上に塗布し、形成された塗布層に活性エネルギー線を照射して該塗布層を硬化させオルガノポリシロキサン層とすることを特徴とする光学機能性膜の製造方法。

【請求項9】 前記他の層又は高屈折率層中に、紫外線吸収能に優れた金属酸化物が含まれていることを特徴とする請求項8記載の光学機能性膜の製造方法。

【請求項10】 前記活性エネルギー線が、紫外線であることを特徴とする請求項8記載の光学機能性膜の製造方法。

【請求項11】 前記紫外線の照射量が50mJ/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする請求項8記載の光学機能性膜の製造方法。

【請求項12】 前記透明樹脂基材がトリアセチルセルロースフィルム又はポリビニルアルコールフィルムであることを特徴とする請求項8記載の光学機能性膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線遮断効果、熱線反射効果、反射防止効果等を有する各種光学機能性膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、紫外線遮断効果、熱線反射効果、反射防止効果等を有する機能性薄膜の形成方法は、一般に気相法と塗布法(溶液法)とに大別される。気相法による機能性薄膜の製造方法には、真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的方法と、CVD法等の化学的方法とがある。また、塗布法による機能性薄膜の製造方法には、スプレー法、浸漬法及びスクリーン印刷法等がある。

【0003】気相法による機能性薄膜の製造方法は、高機能且つ高品質な薄膜を得ることが可能であるが、高真空系での精密な雰囲気制御が必要であるといった問題や、特殊な加熱装置又はイオン発生加速装置を必要とし、製造装置が複雑で大型化する為に、必然的に製造コストが高くなるという問題がある。また、気相法による機能性薄膜の製造方法は、薄膜の面積化或いは複雑な形状のものを製造することが困難であるという問題がある。

【0004】他方、塗布法による機能性薄膜の製造方法のうち、スプレー法によるものは、塗液の利用効率が悪く、成膜条件の制御が困難である等の問題がある。また、塗布法を利用する機能性薄膜の製造方法のうち、浸漬法及びスクリーン印刷法等によるものは、成膜原料の利用効率が良く、大量生産や設備コスト面での有利さがあるが、一般的に塗布法により得られる機能性薄膜は、気相法により得られる薄膜に比較して機能及び品質が劣るという問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、塗布法によって優れた品質の薄膜を得る方法として、無機又は有機超微粒子を酸性及び/又はアルカリ水溶液中に分散した分散液を、基板上に塗布し、焼成する方法が提案されている。この製造方法によると、大量生産や設備コスト面では有利であるが、製造工程中に高温での焼成過程を必要とする為、プラスチック基材には成膜が不可能であると

いう問題や、基板と塗布膜との収縮度の違い等より得られる薄膜の均一性が十分でないという問題や、気相法により得られる薄膜に比較した場合に依然として性能が劣るという問題や、また、熱処理に長時間（例えば、数十分間以上）を要し、生産性に劣るという問題を有する。

【0006】上記問題点に対し、本発明者等は既に、 $R_n Si(OR')_m$ （Rは炭素数1～10のアルキル基、又はビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、アミド基、スルホニル基、水酸基、カルボキシル基等の反応性基、R'は炭素数1～10のアルキル基を表し、 $m+n$ は4の整数である）で表される珪素アルコキシドを加水分解して調製したアルコキシシラン加水分解溶液を、透明樹脂基材上に直接又は他の層を介して塗布し、形成された塗布層を基材にダメージを与えない程度の低温での加熱により、オルガノポリシロキサン層とすることで、屈折率1.38～1.46の所謂低屈折率の所望の高品質な機能性薄膜を効率よく生産する手法を提案している（特許出願中）。

【0007】しかし、この方法では、比較的低温での加熱に長時間を要し（例えば、100℃で4日間～120℃で1時間程度）、設備や製造コストにおいて不利であるという問題があった。また、オルガノポリシロキサン層の支持基材として使用できる樹脂基材も、加熱処理のためある程度の耐熱性のある基材に限定されていた。このため、例えば、光学特性の優れた、トリアセチルセルロースフィルム、ポリビニルアルコールフィルム等は、熱に対して非常に弱いので、使用することができないという問題があった。

【0008】本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、塗布法を採用する光学機能性膜の製造方法、及びその製造方法により得られた光学機能性膜において、加熱工程を必要としないで屈折率1.38～1.46の所謂低屈折率のオルガノポリシロキサン薄膜を形成することができ、大量生産が容易で、設備コストや製造コスト面で有利な光学機能性膜の製造方法、及びその製造方法により得られた光学機能性膜を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。

【0010】即ち、本発明の光学機能性膜は、基材上に直接又は他の層を介して支持されているオルガノポリシロキサン層からなる光学機能性膜であって、該光学機能性膜は、 $R_n Si(OR')_m$  式(1)

（Rは炭素数1～10のアルキル基、又はビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、アミド基、スルホニル基、水酸基、カルボキシル基等の反応性基、R'は炭素数1～10のアルキル基を表し、 $m+n$ は4の整数である）で表される珪素アルコキシドを加水分解して

調製してなるアルコキシシラン加水分解溶液が塗布法（溶液法）により塗布層とされ、且つ該塗布層が活性エネルギー線により硬化されてオルガノポリシロキサン層とされたものであることを特徴とする。

【0011】本発明の光学機能性薄膜の好ましい態様は、基材上に直接又は他の層を介して形成された高屈折率層上に形成されたものであり、該高屈折率層の屈折率はオルガノポリシロキサン層の屈折率よりも高いものである。

【0012】本発明の光学機能性薄膜における屈折率については1.38～1.46が達成される。一方、光学機能性薄膜が接する前記高屈折率層の屈折率は1.60以上が好ましく、このような範囲の屈折率の高屈折率層、低屈折率層の組み合わせで、所望の屈折率を採用することにより反射防止性、紫外線遮断性、熱線反射性等の機能が発揮される。

【0013】また本発明の光学機能性膜の製造方法は、透明樹脂基材上に直接又は他の層を介して後記するオルガノポリシロキサン層よりも高い屈折率を持つ高屈折率層を形成し、次いで、前記式(1)で表される珪素アルコキシドを加水分解して調製したアルコキシシラン加水分解溶液を、該高屈折率層の上に塗布し、形成された塗布層に活性エネルギー線を照射して該塗布層を硬化させオルガノポリシロキサン層とすることを特徴とする。

【0014】本発明では、透明樹脂基材上に直接又は他の層を介して形成された前記塗布層を硬化させてオルガノポリシロキサン層とするのに、加熱ではなく紫外線を照射することによって、熱処理を省略することが可能となった。これにより、本発明では耐熱性の無い基材に対しても本発明の光学機能性膜を形成することができ、しかも、加熱工程を必要とするプロセス、特に低温加熱するプロセスに比べて、硬化時間が短時間となり、大量生産や設備コスト面で有利である。

【0015】本発明の光学機能性膜の形成において、前記式(1)で表される珪素アルコキシドを加水分解して調製したアルコキシシラン加水分解溶液を塗布して形成した塗布層が活性エネルギー線によりオルガノポリシロキサン層に変化するのには、他の層や高屈折率層内に含有されている金属酸化物によるところが大きい。前記塗布層に接する隣接層に、活性エネルギー線（例えば、紫外線）の吸収効果に優れる金属酸化物が含有されていると、金属酸化物含有層と、前記塗布層（アルコキシシラン加水分解物層）との界面における硬化反応が促進するためである。このため、金属酸化物含有層とオルガノポリシロキサン層との密着性が向上し、表面硬度が高い、高品質な光学機能性膜の薄膜が得られる。

【0016】本発明の光学機能性膜は、透明樹脂基材に種々の光学機能特性を付与することができ、例えば、ウェアプロ、コンピューター、テレビ等の各種ディスプレイ、液晶表示素子に用いる偏光板の表面、サングラスレ

レンズ、度付メガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車、電車等の窓ガラス等に必要機能、例えば、反射防止機能、紫外線遮断機能、熱線反射機能等を付与する目的に有用である。

【0017】

【発明の実施の形態】次に、好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【0018】金属酸化物含有層

本発明の光学機能性膜において、隣接する他の層又は高屈折率層中には紫外線吸収能に優れた金属酸化物が含まれることが望ましい。このような金属酸化物は、単一の金属種からなるものでも、2種以上の金属種からなる複合金属酸化物でもよい。金属酸化物には、例えば、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化アンチモン、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化アルミニウム、ITO、ATO等が用いられる。

【0019】上記金属酸化物含有層は、金属酸化物の連続膜でもよく、バインダー中に金属酸化物微粒子が分散したものでもよい。金属酸化物含有層の形成方法は、気相法、溶液法いずれの方法を用いてもよい。

【0020】気相法の場合は、蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、CVD法等の真空技術等により金属酸化物膜を形成することが可能である。

【0021】塗布法（溶液法）の場合は、例えば金属酸化物微粒子が有機バインダー中に分散されているコーティング液を各種コーティング手法を用いて塗布を行う。この時に使用される有機バインダーは、塗膜の硬化時に高温を必要としない電離放射線硬化型樹脂を使用することが好ましい。有機バインダーとして好適な電離放射線硬化型樹脂としては、好ましくはアクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の（メタ）アクリレート等のオリゴマー又はプレポリマー、及び反応性希釈剤としてエチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー、ならびに多官能モノマー、例えば、トリメチロールアロパントリ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等を比較的多量に含有するものが使用できる。

【0022】更に、上記の電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミルキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。

【0023】上記金属酸化物微粒子含有層の硬化には、通常の電離放射線硬化型樹脂の硬化方法、即ち電子線又は紫外線の照射によって硬化する方法を用いることができる。例えば、電子線硬化の場合には、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロソ型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000KeV、好ましくは100~300KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0024】また、溶液法で金属酸化物含有層を形成する際のコーティング液として、有機バインダーを用いずに、金属酸化物前駆体溶液を使用してもよい。その際には、金属アルコキシド、金属塩等を溶媒中に溶解させたものが好適に用いられる。コーティング時には、金属アルコキシド、金属塩等は、加水分解されていても、されていなくても良い。

【0025】また、光学機能フィルムの機械的強度を高めるために、樹脂基材と金属酸化物含有層との間にハードコート層を設けることが好ましい。あるいは、金属酸化物含有層がハードコート性を持ち合わせた、金属酸化物含有ハードコート層を樹脂基材とオルガノポリシロキサン層との間に設けても良い。

【0026】ハードコート材料としては、上記金属酸化物微粒子分散液のバインダーと同様の有機樹脂が好適に用いられる。

【0027】アルコキシシラン加水分解溶液

本発明で使用する前記式(1)で示される珪素アルコキシドの具体的な化合物には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンター-iso-プロポキシシラン、テトラペンター-n-プロポキシシラン、テトラペンター-n-ブトキシシラン、テトラペンター-sec-ブトキシシラン、テトラペンター-tert-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、



ジメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン等が挙げられる。

【0028】上記珪素アルコキシドの加水分解は、上記珪素アルコキシドを適当な溶媒中に溶解して行う。使用する溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のアルコール、ケトン、エステル類、ハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

【0029】上記珪素アルコキシドは、上記溶媒中に、該アルコキシドが100%加水分解及び縮合したとして生じるアルコキシシラン加水分解溶液の固形分換算濃度が0.05%以上、好ましくは0.1~30重量%になるように溶解する。アルコキシシラン加水分解溶液の濃度が0.05重量%未満であると形成される機能膜が所望の特性が十分に発揮できず、一方、30重量%を超えると透明均質膜の形成が困難となる。また、本発明においては、前記アルコキシシラン加水分解溶液の濃度の範囲内ならば、有機物や無機物バインダーを併用することも可能である。

【0030】上記珪素アルコキシドを上記溶媒中に溶解した溶液に、加水分解に必要な量以上の水を加え、15~35℃、好ましくは22~28℃の温度で、1~12時間、好ましくは2~6時間攪拌を行う。

【0031】上記加水分解においては、触媒を用いることが好ましく、このような触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸又は酢酸等の酸が好ましく用いられる。これらの酸は約0.001~20.0N、好ましくは0.005~5.0N程度の水溶液にして用いる。該触媒水溶液中の水分は加水分解用の水分とすることができる。すなわち、珪素アルコキシド溶液に触媒水溶液を加え加水分解を行って、アルコキシシラン加水分解溶液を得る。

【0032】上記アルコキシシラン加水分解溶液には、各種の添加剤を添加することができる。最も重要な添加剤としては、成膜を促進する硬化剤が挙げられ、これらの硬化剤としては、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム等の有機酸金属塩の酢酸、ギ酸等の有機酸溶液が挙げられる。該有機酸溶液の濃度は約0.01~0.1重量%程度であり、アルコキシシラン加水分解溶液に対する添加量は、アルコキシシラン加水分解溶液中に存在する固形分100重量部に対して上記有機酸塩として約0.1~1重量部程度の範囲が好ましい。

【0033】さらに最終的に得られるオルガノポリシロ

キサン層を、例えば、反射防止膜、熱線反射膜、散乱膜等の目的に使用する場合には、その屈折率を調整する必要があり、例えば、屈折率を下げるためにフッ素系有機珪素化合物、屈折率を高めるために有機珪素化合物等を添加することができる。

【0034】具体的には、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、コルコート40（商品名：コルコート社製）、MS51（商品名：三菱化学製）、HS56（商品名：三菱化学製）、スノーテックス（商品名：日産化学製）等の有機珪素化合物；ザフロンFC-110、220、250（商品名：東亜合成化学製）、セクラルコートA-402B（商品名：セントラル硝子製）、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクタリトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等のフッ素系化合物；硼酸トリエチル、硼酸トリメチル、硼酸トリプロピル、硼酸トリブチル等の硼素系化合物が挙げられる。

【0035】これらの添加剤は珪素アルコキシドの加水分解時に加えてもよいし、加水分解後に加えてもよい。これらの添加剤を用いることによって、珪素アルコキシドの加水分解時、あるいはその後にシラノール基と反応して更に均一で透明な溶液が得られ、且つ形成されるオルガノポリシロキサン層の屈折率をある程度の範囲で変化させることができる。

【0036】以上の如くして得られたアルコキシシラン加水分解溶液は、無色透明な液体であり、ポットライフが約1ヶ月以上の安定な溶液であり、基材に対して漏れ性がよく、塗布適正に優れており、その分子量は通常300~100,000程度である。

【0037】基材

本発明の光学機能性膜が、直接又は他の層を介して支持される基材には、透明樹脂基材が光学用途のために好適である。このような透明樹脂基材としては、例えば、アクリル板等の板状のものでも、ポリエチレンテレフタレートフィルムのようなフィルム状のものでも構わない。本発明の光学機能性膜はその製造工程上加熱工程を必要としないことから、耐熱性のないプラスチックフィルムの使用も可能であり、本発明は、使用できる基材フィルムの種類が多い。したがって、従来、光学機能フィルムの基材フィルムとして、一般的に使用されているトリアセチルセルロースフィルム、ポリビニルアルコールフィルム等は特に耐熱性が弱く、該フィルム上に塗布法によるオルガノポリシロキサン層の形成が不可能であったが、本発明ではこのような樹脂フィルムまでも使用可能となる。

【0038】本発明において使用可能なプラスチックフィルムとして、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム、アセテート

10

20

30

40

50

ブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルベンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリロニトリルフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、トリアセチルセルロースフィルム等が挙げられる。特にポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、トリアセチルセルロースフィルムが、光学用途として好適に用いられる。透明樹脂基材フィルムの厚みは、通常は5 $\mu$ m~1000 $\mu$ m程度のものが好適に用いられる。

【0039】オルガノポリシロキサン層(光学機能性膜)の形成

本発明では、前記アルコキシシラン加水分解溶液を前記透明樹脂基体の表面に対し、塗布法を用いて塗布して塗布層を形成し、その後塗布層を活性エネルギー線照射処理することにより、オルガノポリシロキサン層を形成する。

【0040】前記アルコキシシラン加水分解溶液の樹脂基材への塗布方法としては、スピコート法、ディップ法、バーコート法、ダイコート法、スライドコート法、スプレー法、ロールコート法、メニスカスコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコート法等が挙げられる。

【0041】上記オルガノポリシロキサン層の形成には、活性エネルギー線の照射が効果的に用いられる。活性エネルギー線は、電子線や電磁波である $\gamma$ 線、X線、紫外線、可視光、赤外線等を用いることができるが、紫外線が好適に用いられる。

【0042】紫外線としては、超高压水銀灯、高压水銀灯、低压水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ、エキシマランプ、エキシマレーザ等の光源から発する紫外線等が利用される。波長域は、金属酸化物の吸収に対応したものであるのが好ましく、例えば、ジルコニアの場合は約400nmより短波長領域、チタニアの場合は、420nmより短波長の領域である。活性エネルギー線の総照射量としては、50mJ/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは100~800mJ/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

【0043】一般に、紫外線照射は、空気中で行うが、本発明では十分な窒素雰囲気中で行うことが好ましく、窒素雰囲気中で行うことによりSi-O-Si結合の生成、重合・縮合が促進され、より均質且つ高品質のオルガノポリシロキサン層を形成することができる。

【0044】以上、本発明の光学機能性膜の製造方法においては、用いる塗布材料の選択により所望の機能を持つ光学機能性膜を得ることができる。又、本発明により得られる光学機能性膜は、多層の反射防止膜における低屈折率層として使用することができる。

【0045】本発明の光学機能性膜の膜厚は0.03~3 $\mu$ mの範囲が光学的特性を発揮させる上で好ましい。

【0046】

【実施例】以下に、本発明の光学機能性膜を実施例を用いて説明する。

【0047】〔実施例1〕

①アルコキシシラン加水分解溶液の調製

メチルトリエトキシシラン(MTEOS)が理想的に完全に加水分解及び縮合したと仮定したときの固形分濃度が6重量%となるように、MTEOSを溶媒であるメチルエチルケトンに溶解し、液温が25℃に安定するまで30分攪拌した(A液)。A液中に、触媒である濃度0.005Nの塩酸をMTEOSのアルコキシ基と等モル量加え、25℃で3時間、加水分解を行った(B液)。このB液に、硬化剤として酢酸ナトリウムと酢酸とを混合したものを加え、25℃で1時間攪拌し、アルコキシシラン加水分解溶液を得た。固形分濃度が1.5重量%となるように、イソプロピルアルコールで希釈し、コーティング溶液とした。

【0048】②ハードコート層の形成

表面が平滑なPETフィルム(A-4300:商品名、東洋紡製、厚さ100 $\mu$ m)上に、ハードコート樹脂(X-12-2400:商品名、信越化学工業製)を10 $\mu$ m/dryになるようにグラビアリバースコートにより塗工し、電子線を加速電圧175KeVで5Mrad照射して塗膜を硬化してハードコート層を形成した。

【0049】③金属酸化物微粒子含有層の形成

前記②の工程で得られたハードコート層の上に、屈折率1.9のジルコニア微粒子(No.1275A:商品名、住友大阪セメント製)の分散液を0.3 $\mu$ m/dryになるように塗工し、電子線を加速電圧175KeVで5Mrad照射して塗膜を硬化して、ジルコニア微粒子含有層を形成した。

【0050】④オルガノポリシロキサン層の形成

前記③の工程で得られたジルコニア微粒子含有層上に、前記①のアルコキシシラン加水分解溶液を0.1 $\mu$ m/dryの膜厚で塗布した。この塗布膜に紫外線照射装置を用いて240Wで1回の照射量を160mJ/cm<sup>2</sup>として4回照射を行い、総照射量を640mJ/cm<sup>2</sup>とし、オルガノポリシロキサン層を形成した。

【0051】⑤オルガノポリシロキサン層の特性評価  
このオルガノポリシロキサン層の屈折率は1.42であった。表面硬度は、#0000のスチールウールによって引っかかり試験を行ったが、200g荷重で20回往復後も塗膜に傷つきは生じなかった。また、そのテープ剥離試験による密着性はどちらも100(100)%であり、ジルコニア微粒子含有層への密着性も良好であった。

【0052】〔実施例2〕

①アルコキシシラン加水分解溶液の調製

10

20

30

40

50

前記実施例1と同様にしてアルコキシシラン加水分解溶液を調製した。

【0053】②金属微粒子含有ハードコート層の形成  
透明基材フィルムとして厚さ100 $\mu$ mのPETフィルム(A-4350:商品名、東洋紡製)を用意した。一方、屈折率1.9のジルコニア微粒子(No.1275A:商品名、住友大阪セメント製)の分散液と電離放射線硬化型樹脂(X-12-2400-6:商品名、信越化学工業製)を重量比で2:1に混合した。得られた樹脂組成物をPETフィルム上に、膜厚7 $\mu$ m/dryとなるようにグラビアリバースコートにより塗工し、溶媒を乾燥除去した。その後、電子線を175KeVで5Mrad照射して塗膜を硬化し、ジルコニア微粒子含有ハードコート層を形成した。

【0054】③オルガノポリシロキサン層の形成  
前記②で得られたジルコニア微粒子含有ハードコート層上に、①のアルコキシシラン加水分解溶液を0.1 $\mu$ m/dryの膜厚で塗布した。この塗布膜に紫外線照射装置を用いて240Wで1回の照射量を160mJ/cm<sup>2</sup>として4回照射を行い、総照射量を640mJ/cm<sup>2</sup>とし、オルガノポリシロキサン層を形成した。

【0055】④オルガノポリシロキサン層の特性評価  
このオルガノポリシロキサン層の屈折率は1.42であった。表面硬度は、#0000のスチールウールによって引っかき試験を行ったが、200g荷重で20回往復後も塗膜に傷つきは生じなかった。また、そのテープ剥離試験による密着性はどちらも100(100)%であり、ジルコニア微粒子含有層への密着性も良好であった。

【0056】〔実施例3〕

①アルコキシシラン加水分解溶液の調製

前記実施例1と同様にしてアルコキシシラン加水分解溶液を調製した。

【0057】②金属酸化物含有微粒子層の形成  
表面が平滑なPETフィルム(A-4300:商品名、東洋紡製、厚さ100 $\mu$ m)上に、ジルコニア微粒子(No.1275A:商品名、住友大阪セメント製)の分散液を0.3 $\mu$ m/dryとなるように塗工し、電子線を加速電圧175KeVで5Mrad照射して塗膜を硬化して、ジルコニア微粒子含有層を形成した。

【0058】③オルガノポリシロキサン層の形成  
前記②で得られたジルコニア微粒子含有層上に、前記①のアルコキシシラン加水分解溶液を0.1 $\mu$ m/dryの膜厚で塗布した。この塗布膜に紫外線照射装置を用いて240Wで1回の照射量を160mJ/cm<sup>2</sup>として4回照射を行い、総照射量を640mJ/cm<sup>2</sup>とし、オルガノポリシロキサン層を形成した。

【0059】④オルガノポリシロキサン層の特性評価  
このオルガノポリシロキサン層の屈折率は1.42であった。表面硬度は、#0000のスチールウールによ

て引っかき試験を行ったが、200g荷重で20回往復後も塗膜に傷つきは生じなかった。また、そのテープ剥離試験による密着性はどちらも100(100)%であり、ジルコニア微粒子含有層への密着性も良好であった。

【0060】〔実施例4〕

①アルコキシシラン加水分解溶液の調製

前記実施例1と同様にしてアルコキシシラン加水分解溶液を調製した。

【0061】②ハードコート層の形成

表面が平滑なトリアセチルセルロースフィルム(略語:TACフィルム)上に、ハードコート樹脂(PET-D31:商品名、日本化薬製)を5 $\mu$ m/dryとなるようにグラビアリバースコートにより塗工し、この塗布膜に紫外線240Wで1回の照射量を30mJ/cm<sup>2</sup>として3回照射を行い、総照射量を90mJ/cm<sup>2</sup>とし、ハードコート層を形成した。

【0062】③金属酸化物微粒子含有層の形成

前記②の工程で得られたハードコート層の上に、ジルコニア微粒子(No.1275A:商品名、住友大阪セメント製)の分散液を0.3 $\mu$ m/dryとなるように塗工し、紫外線240Wで1回の照射量を30mJ/cm<sup>2</sup>として2回照射を行い、総照射量60mJ/cm<sup>2</sup>を照射して塗膜を硬化して、ジルコニア微粒子含有層を形成した。

【0063】④オルガノポリシロキサン層の形成

前記③の工程で得られたジルコニア微粒子含有層上に、①のアルコキシシラン加水分解溶液を0.1 $\mu$ m/dryの膜厚で塗布した。この塗布膜に紫外線照射装置を用いて240Wで1回の照射量を30mJ/cm<sup>2</sup>として6回照射を行い、総照射量を180mJ/cm<sup>2</sup>とし、オルガノポリシロキサン層を形成した。

【0064】⑤オルガノポリシロキサン層の特性評価  
このオルガノポリシロキサン層の屈折率は1.42であった。表面硬度は、#0000のスチールウールによって引っかき試験を行ったが、200g荷重で20回往復後も塗膜に傷つきは生じなかった。また、そのテープ剥離試験による密着性はどちらも100(100)%であり、ジルコニア微粒子含有層への密着性も良好であった。

【0065】〔実施例5〕

①アルコキシシラン加水分解溶液の調製

前記実施例1と同様にしてアルコキシシラン加水分解溶液を調製した。

【0066】②金属酸化物微粒子含有ハードコート層の形成

表面が平滑なトリアセチルセルロースフィルム(略語:TACフィルム)を用意した。一方、屈折率1.9のジルコニア微粒子(No.1275A:商品名、住友大阪セメント製)と電離放射線硬化型樹脂(X-12-24

00-6:商品名、信越化学工業製)を重量比で2:1に混合した。得られた樹脂組成物をPETフィルム上に、膜厚 $7\mu\text{m}/\text{dry}$ となるようにグラビアリバスコートにより塗工し、この塗布膜に紫外線240Wで1回の照射量を $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ として3回照射を行い、総照射量を $90\text{mJ}/\text{cm}^2$ とし、ジルコニア微粒子含有ハードコート層を形成した。

【0067】③オルガノポリシロキサン層の形成  
前記②の工程で得られたジルコニア微粒子含有ハードコート層上に、①のアルコキシシラン加水分解溶液を $0.1\mu\text{m}/\text{dry}$ の膜厚で塗布した。この塗布膜に紫外線照射装置を用いて240Wで1回の照射量を $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ として6回照射を行い、総照射量を $180\text{mJ}/\text{cm}^2$ とし、オルガノポリシロキサン層を形成した。

【0068】④オルガノポリシロキサン層の特性評価  
このオルガノポリシロキサン層の屈折率は1.42であった。表面硬度は、#0000のスチールウールによって引っかかり試験を行ったが、200g荷重で20回往復後も塗膜に傷つきは生じなかった。また、そのテープ剥離試験による密着性はどちらも100(100)%であり、ジルコニア微粒子含有層への密着性も良好であった。

【0069】〔比較例1〕ハードコート層上にジルコニア微粒子含有層を形成しないこと以外は、前記実施例1と同一の条件にてオルガノポリシロキサン層を形成した。このオルガノポリシロキサン層の屈折率は1.42であった。また、表面硬度が低いため、スチールウールでの引っかかり試験によって、傷つきが生じた。さらに、ハードコート層との密着性が低く、高機能な光学薄膜ではなかった。

【0070】〔比較例2〕ハードコート層中にジルコニア微粒子を含有しないこと以外は、前記実施例2と同一の条件にてオルガノポリシロキサン層を形成した。このオルガノポリシロキサン層の屈折率は1.42であった。また、表面硬度が低いため、スチールウールでの引っかかり試験によって、傷つきが生じた。さらに、ハードコート層との密着性が低く、高機能な光学薄膜ではなかった。

【0071】〔比較例3〕ジルコニア微粒子含有層を形

成しないこと以外は、前記実施例3と同一の条件にてオルガノポリシロキサン層を形成した。このオルガノポリシロキサン層の屈折率は1.42であった。また、表面硬度が低いため、スチールウールでの引っかかり試験によって、傷つきが生じた。さらに、PETフィルムとの密着性が低く、高機能な光学薄膜ではなかった。

【0072】〔比較例4〕ハードコート層上にジルコニア微粒子含有層を形成しないこと以外は、前記実施例4と同一の条件にてオルガノポリシロキサン層を形成した。このオルガノポリシロキサン層の屈折率は1.42であった。また、表面硬度が低いため、スチールウールでの引っかかり試験によって、傷つきが生じた。さらに、ハードコート層との密着性が低く、高機能な光学薄膜ではなかった。

【0073】〔比較例5〕ハードコート層中にジルコニア微粒子を含有しないこと以外は、前記実施例5と同一の条件にてオルガノポリシロキサン層を形成した。このオルガノポリシロキサン層の屈折率は1.42であった。また、表面硬度が低いため、スチールウールでの引っかかり試験によって、傷つきが生じた。さらに、ハードコート層との密着性が低く、高機能な光学薄膜ではなかった。

【0074】

【発明の効果】以上、本発明によれば、出発物質に $\text{R}_m\text{Si}(\text{OR}')_n$  (Rは炭素数1~10のアルキル基、又はビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、アミド基、スルホニル基、水酸基、カルボキシ基等の反応性基、R'は炭素数1~10のアルキル基を表し、 $m+n$ は4の整数である)で表される珪素アルコキシドを加水分解して得られたアルコキシシラン加水分解溶液を用いることにより、加熱工程を必要としないで屈折率1.38~1.46の所謂低屈折率のオルガノポリシロキサン薄膜の光学用途に利用できる光学機能性膜を得ることができ、また、本発明の光学機能性膜の製造方法は、活性エネルギー線の照射によって低温、短時間で、光学的に高機能なオルガノポリシロキサン層が得られ、大量生産が容易で、設備コストや製造コスト面で有利である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.7

識別記号

F I

テマコト'(参考)

// C 08 L 83:04

(72)発明者 吉原 俊夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 国峯 昇

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 2H048 CA05 CA13  
2K009 AA02 BB24 CC42 DD03 DD04  
4F006 AA02 AA19 AB39 AB74 DA01  
DA04 EA03  
4J038 DL031 GA01 GA03 GA06  
GA07 GA09 GA13 HA216  
JC32 NA19 PA07 PA17 PC08